

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C11D 17/04, 17/00	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/35955 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 2. Oktober 1997 (02.10.97)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/01259 (22) Internationales Anmeldedatum: 22. März 1996 (22.03.96) (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): ALFRED KÄRCHER GMBH & CO. [DE/DE]; Alfred-Kärcher-Strasse 28-40, D-71364 Winnenden (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HÖLLE, Reinhold [DE/DE]; Mozartstrasse 23, D-71409 Schwaikheim (DE). KAUTH, Andreas [DE/DE]; Hoher Pfad 17, D-71640 Ludwigsburg (DE). KÜHNER, Brigitte [DE/DE]; Tübinger Strasse 60, D-71522 Heiningen (DE). HILSENBEEK, Uwe [DE/DE]; Ulmenstrasse 23, D-71409 Schwaikheim (DE). (74) Anwälte: WÖSSNER, Gottfried usw.; Uhlandstrasse 14 c, D-70182 Stuttgart (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, CA, CN, JP, NO, SG, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
(54) Title: CLEANING CONCENTRATE (54) Bezeichnung: REINIGUNGSMITTELKONZENTRAT (57) Abstract The aim is to improve the ease of handling, storage life and ruggedness of a cleaning concentrate used for producing usable aqueous cleaning solutions in cleaning agent storage tanks of cleaning machines, in particular high-pressure cleaners, spray extraction systems and the like. To that end it is proposed that the cleaning concentrate should include a component which releases gas on contact with water and the cleaning concentrate should be packed in measured doses in water-soluble capsules. (57) Zusammenfassung Um bei einem Reinigungsmittelkonzentrat für die Herstellung gebrauchsfähiger wässriger Reinigungsmittellösungen, in Reinigungsmittelvorratstanks von Reinigungsmaschinen, insbesondere Hochdruckreinigern, Sprühextraktionsgeräten oder dergleichen eine einfachere Handhabung durch Personen, eine leichtere Lagerbarkeit und eine ausreichende Robustheit zu erreichen, wird vorgeschlagen, daß das Reinigungsmittelkonzentrat einen in Kontakt mit Wasser gasabspaltenden Bestandteil umfaßt und daß das Reinigungsmittelkonzentrat portionsweise in einer wasserlöslichen Umhüllung verpackt ist.		

Best Available Copy

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauritanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Reinigungsmittelkonzentrat

Die Erfindung betrifft ein Reinigungsmittelkonzentrat für die Herstellung gebrauchsfertiger wäßriger Reinigungsmittellösungen in Reinigungsmittelvorratstanks von Reinigungsmaschinen, insbesondere Hochdruckreinigern, Sprühextraktionsgeräten oder dergleichen.

Bisher bekannte Reinigungsmittelkonzentrate liegen entweder in größeren Gebinden in hochkonzentrierter wäßriger Lösung vor, teilweise auch portioniert, oder werden in Pulver- oder Tablettenform portioniert verpackt angeboten.

Die konzentrierte Form der Reinigungsmittel erlangt gegenüber dem Vertrieb von gebrauchsfertigen Reinigungsmittellösungen immer mehr an Bedeutung, da bei einem Vertrieb der Konzentrate ein Großteil an Lagerkapazität und Transportkapazität sowie auch Verpackungsmaterial eingespart werden kann.

Andererseits haben Reinigungsmittelkonzentrate den Nachteil, daß sie in der Anwendung höhere Sorgfalt verlangen, damit die Bedienungspersonen der jeweiligen Reinigungsmaschinen mit dem Konzentrat nicht in Berührung kommen. Ähnlich problematisch sieht es mit der kindersicheren Verpackung der Reinigungsmittelkonzentrate aus.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Reinigungsmittelkonzentrat vorzuschlagen, welches einfach und ohne Gefährdung von Personen handhabbar, leicht lagerbar und ausreichend robust für die Handhabung ist.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß bei einem Reinigungsmittelkonzentrat der eingangs beschriebenen Art dadurch gelöst, daß das Reinigungsmittelkonzentrat einen in Kontakt mit Wasser gasabspaltenden Bestandteil umfaßt und daß das Reinigungsmittelkonzentrat portionsweise in einer wasserlöslichen Umhüllung verpackt ist.

Ein besonderes Problem bei der Bereitstellung eines erfindungsgemäßen Reinigungsmittelkonzentrats resultiert aus der Ausrichtung des Reinigungsmittelkonzentrats auf die Verwendung in Reinigungsmittelvorratstanks von Reinigungsmaschinen, insbesondere Hochdruckreinigern und Sprühextraktionsgeräten oder dergleichen, bei denen peinlich genau vermieden werden muß, daß Feststoffpartikel in den gebrauchsfertigen Reinigungsmittellösungen verbleiben, die relativ schnell zur Verstopfung von Dosiereinrichtungen, Sprühdüsen, etc. führen oder zumindest die Reinigungswirkung der Maschine beeinträchtigen können.

Wasserlösliche Umhüllungen für Waschzusätze für das Waschen von Textilien sind an sich bekannt (vgl. DE-A 34 15 880). Bei diesen werden wasserlösliche Umhüllungen in Form von Beuteln verwendet, um die Waschleistung von Waschmitteln, welche zur Erhöhung der Bleichwirkung sogenannte Bleichaktivatoren enthalten, die die bleichende Wirkung von Perverbindungen verstärken, vor Feuchtigkeit Zutritt und damit vor einer vorzeitigen Desaktivierung der Bleichwirkung schützen. Die Umhüllung hat bei diesen Waschzusätzen Zeit, sich während des gesamten Waschvorgangs in der Waschmaschine aufzulösen, so daß die in Zusammenhang mit Hochdruckreinigern, Sprühextraktionsgeräten oder dergleichen zu gewärtigenden Probleme hier völlig ohne Bedeutung sind.

Die Auflösezeiten, die für die Waschzusätze in diesem Zusammenhang im Stand der Technik angegeben werden, betragen für die sichere und vollständige Auflösung der Waschzusätze mindestens 15 min bei einer Temperatur von 30° C. Dabei ist zu berücksichtigen, daß die Waschflotte beim Waschvorgang ja ständig in Bewegung gehalten wird, was die Auflösung der Umhüllung in erheblichem Maße unterstützt.

Bei den für die erfindungsgemäßen Reinigungsmittelkonzentrate vorgesehenen Einsatzgebiete wird häufig Wasser mit einer Temperatur von lediglich 15 bis 18° C eingesetzt, mit der Folge, daß noch bedeutend längere Auflösezeiten sicherheitshalber eingehalten werden müßten. Solche langen Auflösezeiten sind jedoch beim Einsatz von Reinigungsmittelkonzentraten in Hochdruckreinigern, Sprühextraktionsgeräten, etc. nicht akzeptabel, da anders wie beim Waschen von Textilien in einem Waschautomaten nicht bereits während der Phase des AuflöSENS des Reinigungsmittelkonzentrats gearbeitet werden kann, sondern erst nach vollständiger Auflösung, insbesondere der Umhüllung, eine problemlos verarbeitbare Reinigungsmittellösung ohne Feststoffgehalte erhalten werden kann. Darüber hinaus besteht bei diesen Geräten keine Möglichkeit, die Reinigungslösung geräteseitig in Bewegung zu halten oder in sonstiger Weise für eine Durchmischung zu sorgen.

Um so überraschender wurde gefunden, daß das Auflöseverhalten des Reinigungsmittelkonzentrats, d.h. insbesondere seiner Umhüllung, dadurch beträchtlich verbessert und zu akzeptablen Zeitdauern im Minutenbereich verkürzt werden kann, wenn dem Reinigungsmittelkonzentrat ein im Kontakt mit Wasser gasabspaltender Bestandteil beigemischt wird.

Dieser gasabspaltende Bestandteil führt dazu, daß, sobald das im Inneren der Umhüllung befindliche Reinigungsmittelkonzentrat in Kontakt mit Wasser gelangt, d.h. bei Bildung der ersten Leckstelle in der Umhüllung, Gas freigesetzt wird, welches die Umhüllung aufbläht und schließlich sprengt und dabei das Reinigungsmittelkonzentrat gänzlich dem umgebenden Wasser aussetzt. Die dabei einsetzende verstärkte Gasentwicklung führt zu einem Rühreffekt, der das Auflösen der wasserlöslichen Umhüllung, aber auch der anderen Komponenten des Konzentrats, stark beschleunigt.

Erst damit wird ein Reinigungsmittelkonzentrat erhalten, welches akzeptable Lösezeiten zur Bildung gebrauchsfähiger wäßri-

ger Reinigungsmittellösungen bieten kann. Dabei kommt der selbsttätigen Mischwirkung oder Rührwirkung des Reinigungsmittelkonzentrats eine besondere Bedeutung zu, da diese in den Reinigungsmittelvorratstanks von Reinigungsmaschinen verwendet werden, die im normalen Betrieb verschlossen werden müssen und demzufolge relativ kleine Öffnungen aufweisen, in die schlecht Rührgeräte oder dergleichen eingeführt werden können. Einer Bereitung von gebrauchsfähigen wäßrigen Reinigungsmittellösungen außerhalb der Reinigungsvorratstanks steht darüber hinaus entgegen, daß dann mit der Überführung der gebrauchsfähigen Reinigungsmittellösung in den Reinigungsmittelvorratstank ein Inberührungkommen der Bedienungspersonen mit der Reinigungsmittellösung möglich wird, und damit unter Umständen gesonderte Vorichtsmaßnahmen getroffen werden müssen. Außerdem ist dies relativ umständlich und verlangt das Bereithalten eines Gefäßes mit einem Inhalt vergleichbar dem des Reinigungsmittelvorratstanks.

Die erfindungsgemäßen portionsweise umhüllten Reinigungsmittelkonzentrate lassen sich samt der Umhüllung in den Reinigungstank geben, in den entweder bereits Wasser im Umfang der angestrebten Reinigungsmittellösung vorgelegt wurde oder in den eine solche Menge Wasser nach dem Einführen der erfindungsgemäßen Reinigungsmittelkonzentrate eingespeist wird. Aufgrund der Umhüllung kann das Reinigungsmittelkonzentrat in hochkonzentrierter Form vorliegen.

Die erfindungsgemäßen portionsweise umhüllten Reinigungsmittelkonzentrate haben darüber hinaus den Vorteil, daß das Reinigungsmittel für vorgegebene Tankinhalte exakt dosierbar ist, so daß mit minimalem Reinigungsmiteleinsatz ein Optimum an Reinigungswirkung erzielbar ist. Eine exakte Dosierung ist auch für ungeübte Verbraucher kein Problem mehr.

Das Reinigungsmittelkonzentrat kann erfindungsgemäß sowohl in flüssiger, zähfließender oder trockener Form vorgelegt werden, wobei bei flüssiger oder fließfähiger Form darauf geachtet wer-

den muß, daß das Reinigungsmittelkonzentrat die wasserlösliche Umhüllung nicht angreift und Leckstellen schafft.

Bevorzugt wird jedoch das Konzentrat als Trockensubstanz verwendet. Die Trockensubstanz kann sowohl in Pulverform als auch, und dies ist bevorzugt, in Tablettenform gepreßt in die wasserlösliche Umhüllung verpackt werden. Die Tablettenform hat gegenüber der losen Pulverform den Vorteil, daß sie noch kompakter vorliegt und einfacher zu größeren Gebinden zusammengefaßt werden kann.

Die Umhüllung aus wasserlöslichem Material kann eine auf die Tabletten aufgetragene wasserlösliche Beschichtung sein. Vorzugsweise wird jedoch die Umhüllung eine Art Folienverpackung sein, wobei die Folie wiederum vorzugsweise transparent ist und dabei eine optische Kontrolle des Zustands der Tabletten und/oder Pulver zuläßt.

Vorteilhaft sind beispielsweise Umhüllungen, bei denen ein tiefgezogenes Verpackungsunterteil mit Vertiefungen zur Aufnahme des portionierten Reinigungsmittelkonzentrats, insbesondere in Tablettenform, vorgesehen ist, worauf das Unterteil mit einer Deckelfolie versiegelt wird. Im Falle, daß fertigungsbedingt ein für ein schnelles Wirksamwerden des gasabspaltenden Bestandteils zu loser Kontakt der Umhüllung mit dem Reinigungsmittelkonzentrat besteht, kann die Umhüllung in einem weiteren Schritt durch Wärmebehandlung auf das Konzentrat aufgeschrumpft werden.

Vorzugsweise wird die Folienverpackung zunächst lose um eine Tablette gelegt und verschweißt und dann auf das Reinigungsmittelkonzentrat aufgeschrumpft, so daß ein enger Kontakt zwischen der Folienverpackung und dem Reinigungsmittelkonzentrat gegeben ist. Dieser Kontakt ebenso wie die auf die Tabletten aufgetragene Beschichtung sorgen dafür, daß der Auflöseprozeß mit größtmöglicher Geschwindigkeit geschieht, da, sobald ein Leck in der Umhüllung gebildet ist, sofort der Kontakt des innenliegenden Reinigungsmittelkonzentrats mit dem von außen eindrin-

genden Wasser gegeben ist. Daran schließt sich eine praktisch momentane Aufspaltung der Umhüllung durch das von dem Reinigungsmittelkonzentrat bzw. dessen gasabspaltendem Bestandteil freigesetzte Gas.

Für die Umhüllung kann zunächst jedes wasserlösliche Polymermaterial verwendet werden, welches zu Folien, insbesondere mit Dicken von z.B. 10 bis 100 µm, verarbeitbar ist.

Geeignet sind z.B. Folien auf Gelatinebasis, wobei allerdings in manchen Fällen deren begrenzte Lagerstabilität Probleme bereiten kann.

Bevorzugt wird die Umhüllung auf der Basis von wasserlöslichem Polyvinylalkohol oder Derivaten hiervon oder beispielsweise PVA/Vinylacetatharz-Blends oder Mischungen mit anderen Polymeren, wie z.B. Polyacrylsäure (vgl. z.B. DE 31 48 931 C) hergestellt. Dies stellt neben einem befriedigenden Löseverhalten der Umhüllung sicher, daß die bei der Auflösung in wäßrige Lösung übergehenden Anteile umweltverträglich sind. Solche Materialien sind beispielsweise in der JP-02-163149 A beschrieben.

Darüber hinaus kann das PVA-Material so ausgewählt werden, daß es nach Auflösung im Wasser reinigungsunterstützende Wirkung entfaltet, indem das aufgelöste PVA-Material das Schmutztragevermögen der weiteren Reinigungsmittelkomponenten erhöht.

Der gasabspaltende Bestandteil des Reinigungsmittelkonzentrats kann in diesem mit einem Anteil von bis zu 90 Gew. % und mehr, bezogen auf das Gesamtgewicht des Reinigungsmittelkonzentrats, enthalten sein. Häufig reichen jedoch schon wesentlich geringere Anteile des gasabspaltenden Bestandteils aus, um zu einer ausreichenden Rührwirkung und damit Auflösungsgeschwindigkeit für die Umhüllung zu sorgen. Bei Zusätzen unter ca. 20 Gew. % wird, abhängig von der Natur des gasabspaltenden Bestandteils, teilweise keine ausreichende Rührwirkung in der umgebenden Rei-

nigungsmittellösung mehr erhalten. Bevorzugt werden mindestens 30 Gew. % des gasabspaltenden Bestandteils verwendet.

Der gasabspaltende Bestandteil sollte normalerweise 5 l Gas oder mehr pro 100 g Reinigungsmittelkonzentrat entwickeln. Bevorzugt ist eine Zumischung des gasabspaltenden Bestandteils, so daß eine Gasentwicklung von ca. 7 l bis ca. 15 l pro 100 g Reinigungsmittelkonzentrat beobachtet wird.

Wegen der Einfachheit der Handhabbarkeit solcher Substanzen wird bevorzugt ein gasabspaltender Bestandteil verwendet, bei dem das abgespaltene Gas Kohlendioxid ist.

Hierbei kommen vorzugsweise Kohlendioxid abspaltende Bestandteile zum Einsatz, welche eine wasserlösliche Säure und ein wasserlösliches Carbonat umfassen, wobei die Säure vorzugsweise ausgewählt ist aus Citronensäure in wasserfreier oder deren Monohydratform oder sauren Salzen hiervon und wobei das Carbonat vorzugsweise ausgewählt ist aus Natriumcarbonat und Natriumhydrogencarbonat.

Vorzugsweise wird der gasabspaltende Bestandteil so ausgewählt, daß er bei der Gasabspaltungsreaktion reinigungsunterstützende Substanz freisetzt, insbesondere komplexbildende Liganden. Auch unter diesem Gesichtspunkt wird bevorzugt Citronensäure als wasserlösliche Säure in dem oben beschriebenen gasabspaltenden System verwendet.

Die reinigungsunterstützende Wirkung der bei der Gasabspaltungsreaktion freigesetzten Substanzen kann in bestimmten Fällen, beispielsweise bei Sanitärreinigern, in der Reinigungswirkung völlig ausreichen, so daß es im Rahmen der vorliegenden Erfindung durchaus vorstellbar ist, den Inhalt der Umhüllung ausschließlich oder im wesentlichen ausschließlich aus dem gasabspaltenden Bestandteil zu bilden. Kann dann das die Umhüllung bildende Material nach seiner Auflösung noch das Schmutztragevermögen der Reinigungslösung erhöhen, ist eine solche Ausführungsform noch vielseitiger einsetzbar.

Um eine möglichst vollständige Ausnutzung der enthaltenden Carbonatanteile im Hinblick auf die Freisetzung von Kohlendioxid zu erreichen, wird bevorzugt die Citronensäure im Molverhältnis zu Hydrogencarbonat von mindestens 1:3 bzw. im Molverhältnis zum Carbonatanteil von mindestens 2:3 eingesetzt.

Beim Einsatz anderer wasserlöslicher Säuren empfiehlt sich die Verwendung analoger Molverhältnisse.

Das erfindungsgemäße Reinigungsmittelkonzentrat umfaßt vorzugsweise als waschaktive Substanzen bis zu 40 Gew. % nicht-ionische Tenside.

Beispiele für geeignete nicht-ionische Tenside sind Alkylpolyethylenglycolether auf der Basis linearer C_{10} - C_{18} -Fettalkohole, mit Ethylenoxid umgesetzte C_{13} - C_{15} -Oxoalkohole, flüssige Alkylpolyethylenglycolether auf Fettalkoholbasis, Alkylglycoside und Alkylpolyglycoside.

Als waschaktive Substanzen kann das Reinigungsmittelkonzentrat bis zu 40 Gew. % anionische Tenside umfassen, wobei bevorzugte anionische Tenside Natriumalkylbenzolsulfonat und Fettalkylethersulfate sind.

Das Reinigungsmittelkonzentrat kann, wenn es in Tablettenform verpreßt werden soll, bis zu 10 Gew. % Bindemittel als Tablettenhilfsmittel enthalten, wobei im Falle, daß die Tabletten von einer Umhüllung in Form einer Beschichtung einer Tiefziehfolie mit Decekfolie oder einer aufgeschrumpften Folie verpackt sind, bereits relativ geringe Bindemittelanteile ausreichen, um zusammen mit der Umhüllung eine ausreichend stabile Tablettenform zu ergeben, die der mechanischen Beanspruchung von der Produktion, der Verpackung, dem Transport bis zum Einsatz vor Ort im Reinigungsgerät ausreichend standhält.

Beispiele für geeignete Bindemittel sind Polyvinylpyrrolidon, Polyethylenglycole und Carboxymethylcellulose.

Als weiteren Bestandteil kann das Reinigungsmittelkonzentrat bis zu 40 Gew. % Builder enthalten, insbesondere in Form von Phosphaten, Silikaten, Carboxylaten und/oder NTA.

Darüber hinaus kann das Reinigungsmittelkonzentrat bis zu 5 Gew. % Schauminhibitoren, insbesondere in Form von Silikonölen, Phosphorsäureestern und Paraffinölen, enthalten.

Weitere mögliche Zusatzstoffe in dem Reinigungsmittelkonzentrat sind Lösungsvermittler, die bis zu 20 Gew. % vorhanden sein können, insbesondere in Form von Natriumcumolsulfonat.

Um Kinder davon abzuhalten, die Reinigungstabletten versehentlich einzunehmen, reichen normalerweise Zusätze zu dem Reinigungsmittelkonzentrat von bis zu 0,01 Gew. % Bitterstoffe, insbesondere in Form von Benzyl-diethyl-[(2,6-xylyl-carbamoyl)-methyl]-ammoniumbenzoat.

Daneben kann das Reinigungsmittelkonzentrat bei Reinigungsmitteln übliche Duft-, Farb- und/oder Füllstoffe enthalten.

Das erfindungsgemäße Reinigungsmittelkonzentrat ist besonders geeignet für eine Verwendung bei der Herstellung von gebrauchsfertigen Reinigungsmittellösungen in den Reinigungsmittelvorrattanks von Hochdruckreinigern, Sprühextraktionsgeräten, Fensterscheibenwaschgeräten, etc.

Diese und weitere Vorteile der Erfindung werden im folgenden anhand der Zeichnung sowie der Beispiele noch näher erläutert.

Es zeigen im einzelnen:

Figur 1 eine perspektivische Darstellung einer Ausführungsform eines erfindungsgemäßen Reinigungsmittelkonzentrats; und

Figur 2 eine Seitenansicht der Ausführungsform von
Figur 1.

Figur 1 zeigt eine insgesamt mit dem Bezugszeichen 10 versehene Ausführungsform eines erfindungsgemäßen Reinigungsmittelkonzentrats im folgenden kurz Tablette genannt, welche eine wasserlösliche Umhüllung 12 sowie in der Umhüllung einen Reinigungsmittelkonzentrat-Preßling 14 umfaßt.

Die Umhüllung 12 liegt an dem Preßling 14 eng an und ist vorzugsweise auf diesen aufgeschrumpft. Auf diese Weise kann, sobald irgendwo in der Umhüllung 12 eine Leckstelle entstanden ist, das Wasser direkt auf den Preßling 14 treffen und somit die Gasabspaltungsreaktion mit dem nachfolgenden Aufsprengen der Umhüllung 12 starten.

Eine zum Aufschrumpfen der Folie gleichwertige (in der Zeichnung nicht dargestellte) Alternative bietet eine Verpackung der tablettierte Reinigungsmittelkonzentrate in Tabletten- oder Pulverform in Vertiefungen einer Tiefziehfolie, wobei zunächst in einer Folienbahn eine Vielzahl regelmäßig angeordneter Vertiefungen zur Aufnahme der Reinigungsmittelkonzentratportionen ausgebildet, das Reinigungsmittelkonzentrat portionsweise in die Vertiefungen eingetragen und nachfolgend mit einer Deckelfolie versiegelt wird. Die einzelnen umhüllten Reinigungsmittelportionen können dann durch einen Stanz- oder Schneidvorgang vereinzelt oder gruppenweise in Kartenform zusammengefaßt, jedoch beispielsweise über Schwächungslinien in der Tiefziehfolie vereinzelnbar, zu dem Verkaufsgebilde zusammengestellt und mit einer Umverpackung versehen werden.

Je nach Zusammensetzung des Preßlings 14 oder allgemein der in der Umhüllung enthaltenen Reinigungsmittelkomponenten kann gegebenenfalls durch Zusatz von Schauminhibitoren erreicht werden, daß einerseits bei dem Auflösevorgang und bei dem Freisetzen von abgespaltenem Gas lediglich ein geringes Schaumvolumen gebildet wird, so daß der Reinigungsmittelvorratstank nicht

überschäumt, während die Lösungen andererseits bei ihrem Einsatz in den Reinigungsgeräten durchaus starkschäumend oder nichtschäumend, je nach Wunsch, eingestellt werden können. Sämtliche wünschenswerten Schaumeffekte von starkschäumend bis nichtschäumend sind so einstellbar bei gleichzeitiger Kontrolle des Schaumbildungsvolumens beim Auflöseprozess der Tablette 10 bzw. des Reinigungsmittelkonzentrats samt Umhüllung in dem Vorratstank.

Nachfolgend werden einige Anwendungsfälle für das erfindungsgemäße Reinigungsmittelkonzentrat beschrieben, wobei dies am Beispiel der in den Figuren 1 und 2 dargestellten Tablette 10 vorgenommen wird. Die Ausführungen zu der in Figuren 1 und 2 dargestellten Tablette bzw. deren erfindungsgemäßen Verwendung gelten selbstverständlich für jede andere Art der Ausführungsform insbesondere der Umhüllung einer losen pulverförmigen Reinigungsmittelkonzentratmischung oder auch einer solchen in flüssiger oder zähfließender Form.

Selbstverständlich kann durch das Auflösen des erfindungsgemäßen Reinigungsmittelkonzentrats im Vorratstank eines Reinigungsgerätes auch eine konzentrierte Anwendungslösung hergestellt werden, welche beispielsweise im Bereich des Hochdruckreinigereinsatzes in der Anwendung einem Wasserstrom zudosiert und dabei noch um ein Vielfaches verdünnt werden kann, wobei das Reinigungsmittelkonzentrat bzw. die daraus letztendlich gebildete Reinigungslösung trotzdem noch ihre Aufgabe vollständig erfüllt.

Aufgrund der Verpackungsmöglichkeiten in hochkonzentrierter Form verringert sich der Umfang der Umverpackung beispielsweise aus Karton als auch das Transportvolumen sowie das Lagervolumen im Vergleich zu herkömmlichen Reinigungsmitteln um ca. 90%. Die Anwendung der erfindungsgemäßen Reinigungsmittelkonzentrate hinterläßt dabei bedeutend weniger Abfall als die herkömmlicher Mittel, da nicht nur die Umverpackung von vornherein bedeutend kleiner dimensioniert ist, sondern auch dadurch, daß sich die Umhüllung der einzelnen Portionen des Reinigungsmittelkonzent-

trates auflösen und einen Bestandteil der Reinigungslösung bilden und gegebenenfalls sogar noch den Reinigungseffekt durch eine Erhöhung des Schmutztragevermögens verstärken.

In einem typischen Anwendungsfall der erfindungsgemäßen Reinigungsmittelkonzentrate werden zwei 10 g Portionen in Form von Tabletten 10 einem Liter Wasser zugegeben. Eine beispielhafte Rezeptur hierfür gibt Tabelle 1 wieder, wobei die entsprechende 10 g Tablette ca. 1 l CO₂-Gas abspaltet.

Tabelle 1

Gew-%	Chemische Bezeichnung	Funktion/Handelsname	Hersteller
30%	Anhydro-Citronensäure	wasserlösliche Säure	HÜLS BASF
39%	Natriumhydrogencarbonat	Kohlendioxid abspaltend	
10%	C ₁₆ -C ₁₈ -Fettalkohol mit Ethoxylierungsgrad von 25	nicht-ionisches Tensid	
5%	Alkylbenzolsulfonat (Na-Salz)	anionisches Tensid/Marlon ARL	
1%	Polyethylenglycol	Bindemittel/Pluriol E 6000	
0,05%	Chinolin-Farbstoff	Farbstoff	Wacker
0,6%	Parfüm/ätherisches Öl		
0,05%	Polydimethylsiloxan	Antischaummittel SR	
0,003%	Benzyl-diethyl- [[2,6-xylylcarbamoyle)-methyl]-ammoniumbenzoat	Bitterstoff	
ca. 14%	Na-tripolyphosphat	Builder	

Bei der Herstellung der pulverförmigen bzw. tablettierte erfindungsgemäßen Reinigungsmittelkonzentrate werden die pulverförmigen und festen Reinigungsmittelkomponenten miteinander gemischt und darauf werden die, soweit vorhanden flüssigen Reinigungsmittelkomponenten aufgesprüht.

Dieses Rohpulver kann dann bereits in Umhüllungen portionsweise verpackt werden, wobei das Gewicht der Portionspackung im Bereich einzelner Gramme bis zu mehreren Kilogrammen und mehr liegen kann.

Soll das erfindungsgemäße Reinigungsmittelkonzentrat in Form von Tabletten bereit gehalten werden, wird das oben hergestellte Reinigungsmittelpulver mittels einer Tablettierungspressen entsprechend der vorgegebenen Menge zu Tabletten gepreßt. Übliche Tablettengrößen betragen 5, 10, 20 g etc. Die Tabletten werden mit einer wasserlöslichen Folie verpackt und thermisch verschweißt und eingeschrumpft, sodaß die Umhüllung 12 wie in Figur 1 und 2 dargestellt eng an dem Tablettenpreßling 14 anliegt. Die üblichen Tablettengrößen gehen bis zu 1000 g und Tablettendurchmesser von bis zu 30 cm sind sehr gut handhabbar.

In den vorliegenden Beispielen wird eine Folie aus PVA-Material (Vivinol BS10F der Fa. Alcam) mit einer Dicke von 40 µm verwendet. Ähnlich gute Ergebnisse werden mit dem Material Vivinol AS5F (40 µm dick) derselben Herstellerin erzielt. Noch schnellere Auflösengeschwindigkeiten für die Folie erhält man mit der nur 25 µm dicken Folie Vivinol AS15F.

Mit der vorbeschriebenen Rezeptur (Tabelle 1) für Hochdruckreiner lassen sich eine Vielzahl von Anwendungsgebieten erschließen, da die Zusammensetzung der in Tabelle 1 angegebenen Rezeptur die eines Universalreinigers ist. Einsetzen läßt sich das erfindungsgemäße Reinigungsmittelkonzentrat z.B. bei der Reinigung von Pkws, Motorrädern, Gartengeräten, Gartenmöbeln, Sportgeräten, Stein- und Metallflächen, Glas, Porzellan, Kunststoffen und lackierten Flächen.

Hierbei wird normalerweise der Hochdruckreinigertank mit einem Liter Wasser befüllt, zwei 10 g Tabletten mit der Zusammensetzung der Tabelle 1 zudosiert, die Auflösezeit von wenigen Minuten abgewartet (im vorliegenden Beispiel 4 bis 5 min bei 40°C warmem Wasser), worauf dann mit der Reinigung begonnen werden kann. Hierbei wird die gebildete Reinigungsflüssigkeit dem Sprühstrahl des Hochdruckreinigers zudosiert, der in der Regel bei den üblichen Geräten mittels einer Dosierregulievorrichtung am Hochdruckreinigungsgerät von 0-100 % zur Dosierung variiert werden kann.

Eine andere typische Anwendungsmöglichkeit für die erfindungsgemäßen Reinigungsmittelkonzentrate bilden die Sprühextraktionsgeräte, bei denen beispielsweise 2 Tabletten 10 mit einem Gewicht von 20 g und einer Rezeptur wie in Tabellen 2 und 3 aufgelistet mit 8 Liter Wasser versetzt werden. Eine Tablette von 20 g gemäß der Rezeptur der Tabelle 2 gibt ca. 1,2 l CO₂-Gas, die der Tabelle 3 ca. 1,6 l CO₂-Gas ab.

Tabelle 2

Gew-%	Chemische Bezeichnung	Funktion/Handelsname	Hersteller
23%	Citronensäure x H ₂ O	wasserlösliche Säure	Budenheim
28%	Natriumcarbonat, calciniert	Kohlendioxid abspaltend	
2,5%	Natriumcumolsulfonat, Plv	Lösungsvermittler	
ca. 39%	Na-tripolyphosphat	Builder	
2,0%	Polyethylenglycol	Bindemittel/Pluriol E 6000	
3,0%	C ₁₃ -Oxoalkohol mit 12 Ethoxylierungsgraden	nicht-ionisches Tensid, flüssig	BASF
2,0%	C ₁₃ -Oxoalkohol mit 8 Ethoxylierungsgraden	nicht-ionisches Tensid, flüssig	
0,3%	Parfümöl	Antischaummittel SR	Wacker
0,05%	Polydimethylsiloxan		
0,003%	Benzyl-diethyl-[(2,6-xylylcarbonyl)-methyl]-ammoniumbenzoat	Bitterstoff	

Tabelle 3

Gew-%	Chemische Bezeichnung	Funktion/Handelsname	Hersteller
21,5%	Anhydro-Citronensäure	wasserlösliche Säure	Budenheim
29,5%	Natriumhydrogencarbonat	Kohlendioxid abspaltend	
3,0%	C10-C13-Alkylbenzolsulfonsäure, Natriumsalz	anionisches Tensid	
ca. 40,0%	Na-tripolyphosphat	Builder	BASF
2,5%	Alkylpolyethylenglycolether eines gesättigten C16-C18-Fettalkohols mit EO-Grad 25	nicht-ionisches Tensid, fest /Lutensol AT 25	
2,0%	Fettsäure-amidopropyl-dimethylcarboxymethylammonium-betain	amphoteres Tensid/Rewoteric AM B12	Witco GmbH
1,0%	Polyvinylpyrrolidon	Bindemittel/Sokalan HP50	BASF
0,5%	Parfümöl		
0,05%	Polydimethylsiloxan	Antischaummittel SR	Wacker

Die erfindungsgemäßen Tabletten für die Sprühextraktionsreinigung werden wie oben im Zusammenhang mit den Hochdruckreiniger-tabletten hergestellt.

Das Einsatzgebiet der Reinigungsmittel der Tabellen 2 und 3 liegt insbesondere im Bereich der Sprühextraktionsreinigung von textilen Belägen, Mischgeweben und vollsynthetischen Fasern z.B. von Teppichböden, Polstermöbeln, Autositzen etc.

Hierbei wird der Sprühextraktionsgerätetank mit der notwendigen Menge Wasser (beim vorigen Beispiel 8 Liter) befüllt. Es wird die notwendige Anzahl Reinigungsmitteltabletten zugegeben und nach der nur Minuten dauernden Auflösezeit (im Fall der Rezeptur gemäß Tabelle 2 ca. 10 min in 40 °C warmem Wasser und gemäß Tabelle 3 ca. 4 min in 40°C warmem Wasser) kann mit der Sprühextraktionsreinigung begonnen werden. Hierbei wird die Reinigungslösung in unverdünnter Form verwendet.

Die angegebenen Lösezeiten ändern sich nur wenig, wenn man Wasser mit einer niedrigeren Temperatur verwendet. So ergibt sich z.B. eine Auflösezeit von ca. 5 min bei 15°C kaltem Wasser für die Rezeptur der Tabelle 3.

Die erheblichen Unterschiede in den Auflösezeiten der Rezepturen der Tabellen 2 und 3 zeigen, daß nicht allein die Auswahl des wasserlöslichen Polymermaterials der Folie für sehr gute Auflösezeiten entscheidend ist, sondern daß darüber hinaus durch eine geeignete Formulierung der Reinigungskonzentratmischung weitere erhebliche Verbesserungen in den Lösezeiten erzielbar sind.

So trägt in der Rezeptur gemäß Tabelle 3 nicht nur das andere Bindemittel zur schnelleren Auflösung bei, sondern auch die Wahl des nicht-ionischen Tensids, das bei dieser Rezeptur als Feststoff vorliegt, während die nicht-ionischen Tenside der Rezeptur der Tabelle 2 flüssig sind. Wahrscheinlich wirken die

flüssigen Tenside einer schnellen Zerteilung der Wirkstoffmischung in kleine Partikel mit großer Angriffsfläche für den Auflöseprozeß entgegen.

Ein weiteres Anwendungsgebiet ist das der Fensterwaschgeräte, wobei hier vorzugsweise auf Tabletten der Größe 5 g zurückgegriffen wird, aufgrund der normalerweise kleineren Bemessung des Vorratstanks. Die 5 g Dosierung des Reinigungsmittelkonzentrates ist ausreichend für eine Menge von 250 ml Wasser und im einzelnen in Tabelle 4 aufgelistet. Die Auflösezeit beträgt hier in 30°C warmen Wasser 3 min. Diese 5 g Tablette spaltet beim Lösevorgang ca. 0,6 l CO₂-Gas ab.

Tabelle 4

Gew-%	Chemische Bezeichnung	Funktion/Handelsname	Hersteller
35,2%	Anhydro-Citronensäure	wasserlösliche Säure	BASF
48,4%	Natriumhydrogencarbonat	Kohlendioxid abspaltend	
8,0%	Natriumcumolsulfonat, Plv	Lösungsvermittler	
6,0%	C10-C12-Fettalkoholethoxylat mit 6 EO	nicht-ionisches Tensid	
0,9%	Phosphorsäureester	Schauminhibitor/Degressal	
1,5%	Parfümöl	40	
0,003%	Benzyl-diethyl [(2,6-xylylcarbonyl)- methyl]-ammoniumbenzoat	Bitterstoff	

Auch diese Reinigungstablette kann wie oben im Zusammenhang mit Hochdruckreinigungstabletten beschrieben hergestellt werden.

Besondere Anwendungsgebiete für die Fensterwaschgeräte bilden Glas- und Spiegelflächen, wobei der Vorratstank des Reinigungsgerätes zunächst wieder mit temperiertem Wasser befüllt wird (im vorigen Beispiel 250 ml Wasser), eine Reinigungsmittel-tablette von 5 g zudosiert, wenige Minuten zur Auflösung des erfindungsgemäßen Reinigungsmittelkonzentrats samt Umhüllung abgewartet wird und dann mit der Reinigungsarbeit begonnen wird.

Bei allen vorgenannten Rezepturen ist eine Balancierung zwischen den Reinigungsmittelkomponenten und den Schaumregulatoren eingestellt, so daß ein Überschäumen des Tanks sicher vermieden wird. Andererseits wird im Einsatz der Reinigungsmittellösung im Sprühstrahl des Hochdruckreinigers ein gutes Schäumvermögen beobachtet.

Insbesondere angesichts der Vielzahl der oben genannten Anwendungsmöglichkeiten ist es von besonderer Bedeutung, daß die aus den erfindungsgemäßen oben beschriebenen Reinigungsmittelkonzentraten hergestellten gebrauchsfertigen Reinigungslösungen eine Kältestabilität bis zu 0°C sowie eine Wärmestabilität bis zu 50°C aufweisen.

P A T E N T A N S P R Ü C H E

1. Reinigungsmittelkonzentrat für die Herstellung gebrauchsfähiger wäßriger Reinigungsmittellösungen in Reinigungsmittelvorratstanks von Reinigungsmaschinen, insbesondere Hochdruckreinigern, Sprühextraktionsgeräten oder dergleichen, dadurch gekennzeichnet, daß das Reinigungsmittelkonzentrat einen in Kontakt mit Wasser gasabspaltenden Bestandteil umfaßt und das Reinigungsmittelkonzentrat portionsweise in einer wasserlöslichen Umhüllung verpackt ist.
2. Reinigungsmittelkonzentrat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Konzentrat als Trockensubstanz vorliegt.
3. Reinigungsmittelkonzentrat nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Trockensubstanz in Tablettenform gepreßt ist.
4. Reinigungsmittelkonzentrat nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Umhüllung eine vorzugsweise transparente Folienverpackung ist.
5. Reinigungsmittelkonzentrat nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Umhüllung eine auf die Tabletten aufgetragene Beschichtung ist.
6. Reinigungsmittelkonzentrat nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Umhüllung eine auf das Reinigungsmittelkonzentrat aufgeschrumpfte Folienverpackung ist.

7. Reinigungsmittelkonzentrat nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Umhüllung aus einer tiefgezogenen, das Unterteil der Umhüllung bildenden, vorzugsweise formstabilen Folie mit einer Vertiefung zur Aufnahme von Reinigungsmittelkonzentrat und einer Deckelfolie gebildet wird, die mit dem Unterteil der Umhüllung verschweißbar ist.
8. Reinigungsmittelkonzentrat nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Umhüllung auf der Basis von wasserlöslichem PVA oder Derivaten hiervon hergestellt ist.
9. Reinigungsmittelkonzentrat nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Umhüllung nach der Auflösung in Wasser reinigungsunterstützende Wirkung entfaltet.
10. Reinigungsmittelkonzentrat nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der gasabspaltende Bestandteil mit einem Anteil von 20 Gew. % oder mehr am Gesamtgewicht des Reinigungsmittelkonzentrats enthalten ist.
11. Reinigungsmittelkonzentrat nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß der gasabspaltende Bestandteil Kohlendioxid abspaltet.
12. Reinigungsmittelkonzentrat nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß der gasabspaltende Bestandteil ca. 5 l Gas oder mehr pro 100 g Reinigungsmittelkonzentrat abspalten kann.
13. Reinigungsmittelkonzentrat nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, daß der Kohlendioxid abspaltende Bestandteil des Reinigungsmittelkonzentrats eine wasserlösliche Säure und ein Carbonat umfaßt, wobei die Säure vorzugsweise ausgewählt ist aus Citronensäure in wasserfreier oder deren Monohydratform oder sauren Salzen hiervon und wobei

das Carbonat vorzugsweise ausgewählt ist aus Natriumcarbonat oder Natriumhydrogencarbonat.

14. Reinigungsmittelkonzentrat nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Citronensäure im Molverhältnis zum Hydrogencarbonatanteil von mindestens 1:3 und im Molverhältnis zum Carbonatanteil von mindestens 2:3 vorhanden ist.
15. Reinigungsmittelkonzentrat nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Konzentrat als waschaktive Substanzen bis zu 40 Gew. % nicht-ionische Tenside umfaßt.
16. Reinigungsmittelkonzentrat nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß die nicht-ionischen Tenside Alkylpolyethylenglycolether auf der Basis linearer C₁₀-C₁₈-Fettalkohole umfassen.
17. Reinigungsmittelkonzentrat nach Anspruch 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, daß die nicht-ionischen Tenside mit Ethylenoxid umgesetzte C₁₃-C₁₅-Oxoalkohole, flüssige Alkylpolyethylenglycolether auf Fettalkoholbasis, Alkylglycoside und/oder Alkylpolyglycoside umfassen.
18. Reinigungsmittelkonzentrat nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Reinigungsmittelkonzentrat als waschaktive Substanzen bis zu 40 Gew. % anionische Tenside umfaßt.
19. Reinigungsmittelkonzentrat nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß die anionischen Tenside Natriumalkylbenzolsulfonat und/oder Fettalkylethersulfate umfassen.

20. Reinigungsmittelkonzentrat nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Reinigungsmittelkonzentrat bis zu 10 Gew. % Bindemittel enthält.
21. Reinigungsmittelkonzentrat nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel Polyethylenglycol, Polyvinylpyrrolidon und/oder Carboxymethylcellulose umfaßt.
22. Reinigungsmittelkonzentrat nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Reinigungsmittelkonzentrat bis zu 40 Gew. % Builder enthält, insbesondere in Form von Phosphaten, Silikaten, Carboxylaten und/oder NTA.
23. Reinigungsmittelkonzentrat nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Reinigungsmittelkonzentrat bis zu 5 Gew. % Schauminhibitoren, insbesondere in Form von Silikonölen, Phosphorsäureester und/oder Paraffinölen enthält.
24. Reinigungsmittelkonzentrat nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Reinigungsmittelkonzentrat bis zu 20 Gew. % Lösungsvermittler, insbesondere in Form von Natriumcumolsulfonat, umfaßt.
25. Reinigungsmittelkonzentrat nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Reinigungsmittelkonzentrat bis zu 0,01 Gew. % Bitterstoff, insbesondere in Form von Benzyl-diethyl-[(2,6-xylyl-carbamoyl)-methyl]-ammoniumbenzoat, umfaßt.
26. Reinigungsmittelkonzentrat nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Reinigungsmittelkonzentrat Duft-, Farb- und/oder Füllstoffe umfaßt.

27. Verwendung eines Reinigungsmittelkonzentrats gemäß einem der Ansprüche 1 bis 26 zur Herstellung einer gebrauchsfertigen Reinigungsmittellösung in dem Vorratstank eines Reinigungsgerätes.

FIG. 1

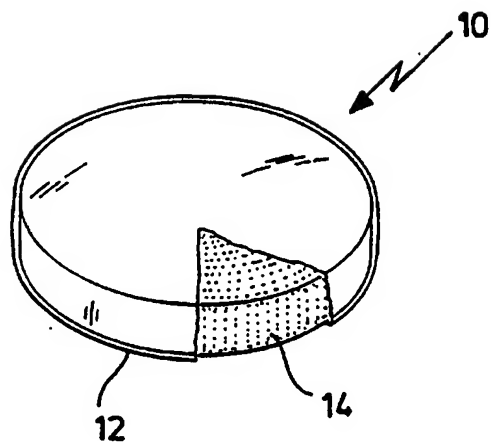
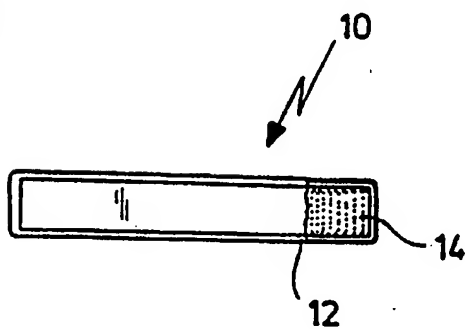


FIG. 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 96/01259

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 C11D17/04 C11D17/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C11D		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CA 2 040 307 A (JORIKI INC) 13 October 1992 see page 8, line 1 - line 20; claims; examples ---	1-5, 11-14, 18,19, 22,26
A	CA 737 893 A (ARMSTRONG CORK CO.) 5 July 1966 see page 2, line 1 - line 20; claims; examples --- -/--	1-3,11, 18,19,22
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex. </div>		
* Special categories of cited documents : <div style="display: flex;"> <div style="flex: 1;"> <p>*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>*E* earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>*L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="flex: 1;"> <p>*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>*X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>*Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>*&* document member of the same patent family</p> </div> </div>		
Date of the actual completion of the international search <div style="text-align: center; font-weight: bold;">28 November 1996</div>		Date of mailing of the international search report <div style="text-align: center; font-weight: bold;">04. 12. 96</div>
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+ 31-70) 340-3016		Authorized officer <div style="text-align: center; font-weight: bold;">Grittern, A</div>

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 96/01259

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 8413 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D21, AN 84-078809 XP002019660 & JP 59 030 879 A (NISSAN CHEM IND KK) , 18 February 1984 see abstract</p> <p style="text-align: center;">---</p>	<p>1-3,11, 13</p>
A	<p>DE 28 32 288 A (HENKEL KGAA) 7 February 1980</p> <p>see claims 1-3; examples</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	<p>1-3, 11-14, 20,21, 24,26</p>

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP 96/01259

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
CA-A-2040307	13-10-92	NONE	
CA-A-737893		NONE	
DE-A-2832288	07-02-80	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern. Aktenzeichen
PCT/EP 96/01259

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C11D17/04 C11D17/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C11D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	CA 2 040 307 A (JORIKI INC) 13.Oktober 1992 siehe Seite 8, Zeile 1 - Zeile 20; Ansprüche; Beispiele ---	1-5, 11-14, 18,19, 22,26
A	CA 737 893 A (ARMSTRONG CORK CO.) 5.Juli 1966 siehe Seite 2, Zeile 1 - Zeile 20; Ansprüche; Beispiele --- -/-	1-3,11, 18,19,22

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
 - * "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
 - * "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
 - * "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
 - * "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
 - * "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
 - * "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
 - * "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
 - * "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
 - * "Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 28.November 1996	Abmeldedatum des internationalen Recherchenberichts 04.12.96
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Grittern, A

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 8413 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D21, AN 84-078809 XP002019660 & JP 59 030 879 A (NISSAN CHEM IND KK) , 18.Februar 1984 siehe Zusammenfassung ---	1-3,11, 13
A	DE 28 32 288 A (HENKEL KGAA) 7.Februar 1980 siehe Ansprüche 1-3; Beispiele -----	1-3, 11-14, 20,21, 24,26

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/JP 96/01259

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
CA-A-2040307	13-10-92	KEINE	
CA-A-737893		KEINE	
DE-A-2832288	07-02-80	KEINE	

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☒ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.